

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/003227

International filing date: 26 March 2005 (26.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2004 015 357.4
Filing date: 30 March 2004 (30.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 22 June 2005 (22.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

03 JUN 2005

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:** 10 2004 015 357.4**Anmeldetag:** 30. März 2004**Anmelder/Inhaber:** SCHOTT AG,
55122 Mainz/DEErstanmelder: Schott Spezialglas GmbH,
55122 Mainz/DE**Bezeichnung:** Feuerfestmaterial und seine Verwendung sowie
Verfahren zur Behandlung von Feuerfestmaterial**IPC:** C 03 B, B 23 K**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 19. Mai 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Letang

P2181

29. März 2004

ME/CHR/AF

20030781

Schott Spezialglas GmbH
Hattenbergstraße 10
55122 Mainz
Deutschland

**Feuerfestmaterial und seine Verwendung sowie Verfahren zur
Behandlung von Feuerfestmaterial**

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Feuerfestmaterial, dessen Oberfläche vorzugsweise von einer Glasschmelze kontaktiert wird. Die Erfindung betrifft auch das Feuerfestmaterial an sich, insbesondere Verwendungen des Feuerfestmaterials, eine Vorrichtung zum Herstellen und/oder Verarbeiten von Glasschmelzen sowie ein Verfahren zur Herstellung und/oder Verarbeitung von Glasschmelzen.

Bei der Glasherstellung kommen Glaswannen, Speiserinnen, Pfeifen, Ziehwerkzeuge und dergleichen zum Einsatz, die aus Feuerfestmaterial bestehen oder mit Feuerfestmaterial ausgekleidet sind und die den hohen Temperaturen der Glasschmelze standhalten müssen.

Unter Feuerfestmaterial werden Schamotte, Feuerleichtsteine, Sillimanitsteine, Zirkonsteine u. zirkonhaltige Steine, sowie schmelzgegossene Steine mit Zusammensetzungen aus Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 und/oder MgO bzw. CrO verstanden.

Diese Feuerfestmaterialien besitzen zum Teil große Poren, Ausblühungen und eine hohe Gasdurchlässigkeit, was wiederum die Glasschmelze nachteilig beeinflusst, indem Blasen, Kristalle, Knoten, Steine u. s. w. entstehen können oder von der Schmelze aufgenommen werden. Auch durch die mechanische Bearbeitung von Feuerfestmaterialien entstehen Poren, die durch chemischen Angriff der Glasschmelze zur Korrosion des Feuerfestmaterials führen. Da die Glasschmelze, Abgase oder Brennerflammen das Feuerfestmaterial korrodieren, sind die Standzeiten des Feuerfestmaterials nicht zufriedenstellend, so dass bereits nach

kurzer Einsatzzeit der Ausbau des Feuerfestmaterials vorgenommen werden muss, was mit entsprechenden Kosten verbunden ist.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Behandlung von Feuerfestmaterial zur Verfügung zu stellen, das einerseits die Korrosion von Feuerfestmaterial verhindert und andererseits die Glasschmelze bzw. die Eigenschaften des Glasprodukts nicht nachteilig beeinflusst. Es ist auch Aufgabe der Erfindung, ein korrosionsfestes Feuerfestmaterial anzugeben.

Weiterhin ist es auch Aufgabe der Erfindung, besondere Verwendungen des behandelten Feuerfestmaterials, eine Vorrichtung und ein Verfahren zum Herstellen und/oder zum Verarbeiten von Glas anzugeben.

Das Verfahren zur Behandlung von Feuerfestmaterial sieht vor, dass die Oberfläche des Feuerfestmaterials mittels Laserstrahlung behandelt wird.

Es hat sich herausgestellt, dass durch die Laserbehandlung eine Minimierung der Porosität sowie eine Verfestigung und Härtung der Oberfläche durch teilweise oder vollständige Verglasung der silikatischen Bestandteile des Feuerfestmaterials erfolgt. Es hat sich gezeigt, dass die mechanischen Spannungen, die bei der Umformung der Oberflächenschicht generiert werden, die mechanische Festigkeit der Oberflächenschicht nicht negativ beeinflussen.

Vorzugsweise wird die Oberfläche des Feuerfestmaterials durch die Laserstrahlung auf mindestens 2000°C aufgeheizt. Das Verfahren hat den Vorteil, dass nur die relevante Oberfläche und

nicht das gesamte Material aufgeheizt werden muss. Die Verglasung der Oberfläche erfordert eine intensive Wärmestrahlungsquelle (wie z.B. H₂- oder Plasmabrenner bzw. Laser). Laserstrahlung hat den Vorteil, dass sie eine hohe Energiedichte, eine definierte Formung des Heizspots und eine sehr gute Einstellbarkeit und Reproduzierbarkeit der Heizleistung bietet. Der Laserenergieeintrag ist nicht an ein Medium gebunden, wie im Fall z.B. schnell strömender Brennergase, die zu einer Verformung der sich bildenden Schmelzschicht als auch zu Kontaminationen führen können.

Vorzugsweise beträgt die Leistungsdichte, die in die Oberfläche eingebracht wird, ca. 2-4 W/mm², insbesondere ca. 3 W/mm². Die effektive Bestrahlungszeit beträgt 0,1 bis 5 s, vorzugsweise 0,5 bis 3 s.

Es werden vorteilhafterweise Laserstrahlen mit einer Wellenlänge im Bereich von 9 bis 11 µm verwendet.

Vorzugsweise wird ein CO- oder CO₂-Laser verwendet. CO₂-Laser haben den Vorteil, dass die abgestrahlte Wellenlänge im Bereich von 10,6 µm liegt. Es hat sich gezeigt, dass CO₂-Laser die Hochleistungslaser sind, die am besten an die Absorptionseigenschaften des Feuerfestmaterials angepasst sind. Das Laserbehandlungsverfahren hat weiterhin den Vorteil, dass keine Nebenprodukte wie z.B. CO_x oder Wasserdampf entstehen, die die Oberfläche z.B. bei der Anwendung von H₂-Brennern nachteilig beeinflussen könnten.

Vorzugsweise wird die Oberfläche mittels eines Laserstrahls mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 1-10 mm/s behandelt, wobei der Laserstrahl auf der Oberfläche einen Durchmesser von 2-5

mm aufweist. Es werden dadurch Leistungsdichten im Bereich von $2-4 \text{ W/mm}^2$ erzeugt, die zu einer geschlossenen glasartigen Schicht auf der Oberfläche des Feuerfestmaterials führen, ohne dass ein Materialabtrag erfolgt.

In Abhängigkeit von der Glasart ist es vorteilhaft, wenn die Oberfläche vor oder während der Laserbehandlung mit einem Pulver oder mit einer Lösung in Wasser, Alkoholen, Ketonen oder anderen besprüht wird, das/die zirkon- und/oder aluminiumhaltige Verbindungen aufweist. Die Oberflächenschicht wird dadurch in der Weise verändert, dass eine unerwünschte Kristallisation der kontaktierenden Glasschmelze wirksam verhindert wird.

Das Feuerfestmaterial kann nach der Laserbehandlung wie üblich getempert werden.

Das erfindungsgemäße Feuerfestmaterial, dessen Oberfläche vorzugsweise von einer Glasschmelze kontaktiert wird, weist eine mit Laserstrahlung behandelte Oberfläche auf.

Die Oberflächenschicht ist vorzugsweise eine geschlossene glasartige Schicht, die als Hauptbestandteile die Komponenten des Feuerfestmaterials aufweist.

Vorzugsweise weist das Feuerfestmaterial eine Oberflächenschicht der Dicke von $100-1000 \mu\text{m}$ auf. Es hat sich gezeigt, dass derartige Dicken ausreichend sind, um Transportvorgänge durch diese Schicht aus dem Feuerfestmaterial in die Glasschmelze und umgekehrt wirkungsvoll auszuschließen.

Vorzugsweise befinden sich in der Oberflächenschicht Zirkonium- und/oder Aluminium-Verbindungen. Diese Verbindungen befinden sich dann in der Oberflächenschicht, wenn ein entsprechendes Pulver oder eine Lösung vor oder während der Laserbehandlung aufgebracht wird.

Besondere Verwendungen dieses mit Laserstrahlung behandelten Feuerfestmaterials bestehen darin, das Feuerfestmaterial für die Ausbildung von Glaswannen, Dannerpfeifen, Speiserrinnen und/oder Ziehwerkzeuge einzusetzen. Es hat sich gezeigt, dass die beim Anfahren von Pfeifen auftretende Blasenbildung in der kontaktierenden Glasschmelze durch das laserbehandelte Feuerfestmaterial verhindert werden kann.

Weitere Verwendungen betreffen den Ofenbau, insbesondere den Glasofenbau und hier außer den Glaswannen auch die Hafenöfen, wo das Feuerfestmaterial für eine höhere Beständigkeit gegen aggressive Gase, hohe Temperaturen usw. eingesetzt wird.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zum Herstellen und/oder Verarbeiten von Glasschmelzen, die mit der Glasschmelze in Kontakt stehende Komponenten aus Feuerfestmaterial aufweist, sieht vor, dass das Feuerfestmaterial eine mit Laserstrahlung behandelte Oberfläche aufweist. Derartige Vorrichtungen weisen deutlich längere Standzeiten auf, so dass die Kosten für den Austausch von Feuerfestmaterial in diesen Vorrichtungen deutlich reduziert werden können.

Das Verfahren zur Herstellung und/oder zur Verarbeitung von Glasschmelzen sieht vor, dass die Glasschmelze Oberflächen

von Feuerfestmaterial kontaktiert, die mittels Laserstrahlung behandelt worden sind. Es konnte auch gezeigt werden, dass die Blasenbildung gegenüber der Verwendung von herkömmlichem Feuerfestmaterial deutlich reduziert werden konnte, wodurch die Glasqualität gesteigert und der Ausschuss reduziert werden konnte.

Nachfolgend werden beispielhafte Ausführungsformen anhand der Figuren erläutert.

Es zeigen:

Fig. 1a einen schematischen Schnitt durch das Feuerfestmaterial

Fig. 1b eine REM-Aufnahme von Feuerfestmaterial mit angrenzender Glasschicht.

In einer Versuchsanordnung wurde ein Feuerfestmaterial, wie es für eine Dannerpfeife verwendet wird, einer Laserstrahlbehandlung unterzogen. Dazu wurde ein 100 W CO₂-Laser mit einem Strahldurchmesser von etwa 4 mm eingesetzt. Eine Laseroptik wurde mit einer Z-φ-Translationseinheit (2mm Schritte) über das Feuerfestmaterial bewegt, so dass eine sich leicht überlappende Laserspür auf dem Feuerfestkörper erzeugt wurde. Bei einer Laserleistung von etwa 40 W wurde die Vorschubgeschwindigkeit zwischen 1,65 und 5 mm/s variiert. Auf diese Weise wurde eine Dannerpfeife mit einem Durchmesser von 190 mm bearbeitet. Für einen Umfangstreifen der Breite 20 cm wurden ca. 8 h benötigt.

Anschließend wurde eine Glasschmelze mit diesem Feuerfestmaterial kontaktiert. Bei einer Belastung mit einer Glasschmelze von ca. 1280 °C stellte sich heraus, dass die an der Oberfläche gebildete glasartige Schicht stabil bleibt. Durch den Einsatz von Werkzeugen mit einer laserbehandelten Oberfläche werden die insgesamt erforderlichen Umrüstzeiten verkürzt, die Werkzeugkorrosion verringert und die Qualität der gefertigten Produkte erhöht.

In der Figur 1a ist schematisch ein Schnitt durch ein Feuerfestmaterial 1a dargestellt. Durch die Laserbehandlung erfolgt an der Oberfläche eine Umwandlung, so dass sich eine glasartige Oberflächenschicht 1b ausbildet.

In der Figur 1b ist eine REM-Aufnahme einer solchen mit Laserstrahlung behandelten Feuerfestschicht dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass die als „Laserschicht“ bezeichnete Schicht 1b eine deutlich dichtere Struktur als die darunter liegende Schicht 1a aufweist. Die angrenzende Glasschicht ist blasenfrei.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von Feuerfestmaterial, dessen Oberfläche vorzugsweise von einer Glasschmelze kontaktiert wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Oberfläche mittels Laserstrahlung behandelt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Oberfläche des Feuerfestmaterials durch die Laserstrahlung auf mindestens 2000°C aufgeheizt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Leistungsdichte von 2 bis 4 W pro mm² in die Oberfläche eingebracht wird.
4. Verfahren nach einer der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Laserbehandlung mit einer effektiven Bestrahlungszeit von 0,1 bis 5 s durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Oberfläche mittels eines Laserstrahls mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 1-10mm/s behandelt wird, wobei der Laserstrahl auf der Oberfläche einen Durchmesser von 2-5 mm aufweist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Laserstrahl mit einer Wellenlänge im Bereich von 9 bis 11 µm verwendet wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein CO- oder CO₂-Laser verwendet wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Oberfläche vor oder während der Laserbehandlung mit einem Pulver oder mit einer Lösung besprüht wird, das/die zirkonium- und/oder aluminiumhaltige Verbindungen aufweist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Feuerfestmaterial nach der Laserbehandlung getempert wird.
10. Feuerfestmaterial, dessen Oberfläche vorzugsweise von einer Glasschmelze kontaktiert wird, **gekennzeichnet durch** eine mit Laserstrahlen behandelte Oberfläche.
11. Feuerfestmaterial nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Feuerfestmaterial (1a) eine glasartige Oberflächenschicht (1b) aufweist.
12. Feuerfestmaterial nach einem der Ansprüche 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Oberflächenschicht (1b) eine Dicke von 100-1000 µm aufweist.
13. Feuerfestmaterial nach einem der Ansprüche 10 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass sich in der Oberflächenschicht (1b) Zirkonium- und/oder Aluminium-Verbindungen befinden.

14. Verwendung eines Feuerfestmaterials nach einem der Ansprüche 10 bis 13 für den Ofenbau, für Dannerpfeifen, für Speiserrinnen und/oder für Ziehwerkzeuge.
15. Vorrichtung zum Herstellen und/oder zur Verarbeitung von Glasschmelzen, die mit der Glasschmelze in Kontakt stehende Komponenten aus Feuerfestmaterial aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Feuerfestmaterial eine mit Laserstrahlen behandelte Oberfläche aufweist.
16. Verfahren zur Herstellung und/oder Verarbeitung von Glasschmelzen, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Glasschmelze Oberflächen von Feuerfestmaterial kontaktiert, die mittels Laserstrahlung behandelt worden sind.

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Behandlung von Feuerfestmaterial vorgeschlagen, um es korrosionsfest zu machen, so dass es einem Kontakt mit einer Glasschmelze länger standhält. Die Oberfläche wird mittels Laserstrahlung behandelt. Es bildet sich eine glasartige Oberflächenschicht der Dicke 100 bis 1000 μm aus.

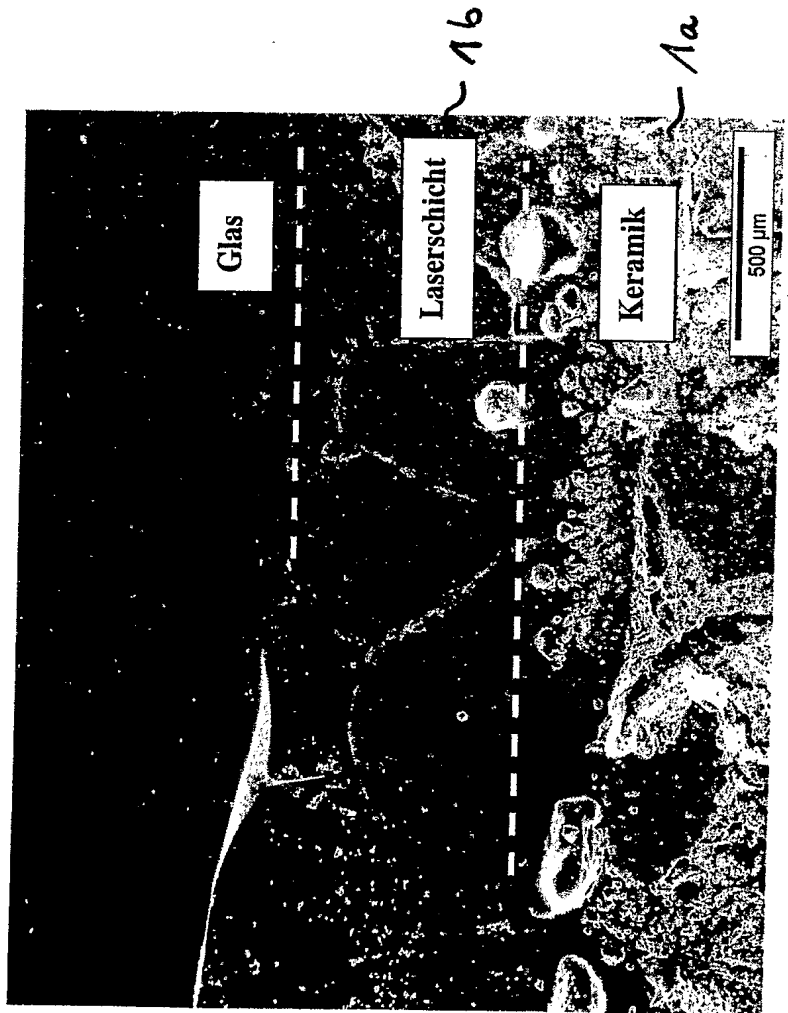


Fig. 1b

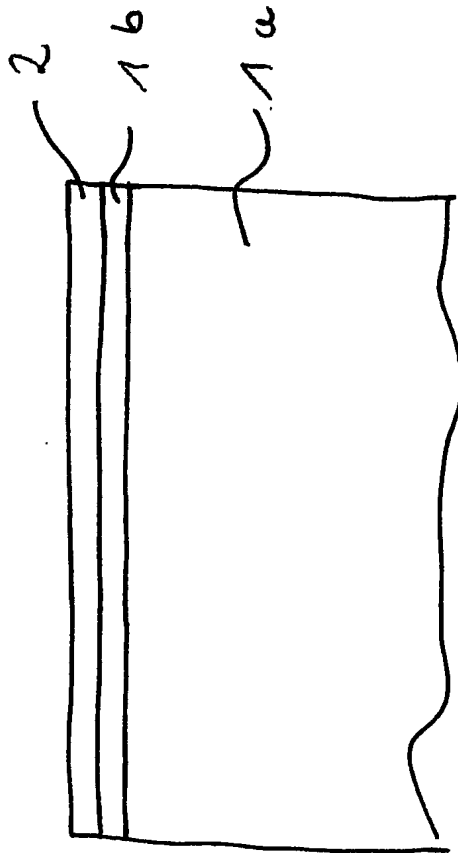


Fig. 2